

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-53861

(43) 公開日 平成7年(1995)2月28日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 77/00	L Q S			
B 6 0 H 1/00	1 0 2 P			
C 0 8 K 7/14	K L C			
C 0 8 L 23/26	L D A			

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平5-203380	(71) 出願人	000000206 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号
(22) 出願日	平成5年(1993)8月17日	(72) 発明者	上木戸 健 山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部 興産株式会社宇部ケミカル工場内
		(72) 発明者	上田 純二 山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部 興産株式会社宇部ケミカル工場内
		(72) 発明者	宮野 繁太郎 山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部 興産株式会社宇部ケミカル工場内

(54) 【発明の名称】 自動車冷却系部品用樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 塩化カルシウム、不凍液、ロングライフクーラントに対する耐性に優れるとともに、流動性の高い自動車冷却系部品用樹脂組成物を提供する。

【構成】 [A] ポリアミド樹脂60～90重量%と、

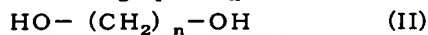
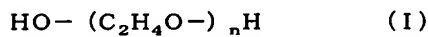
[B] カルボン酸で変性された変性ポリプロピレン10～40重量%とからなる樹脂成分100重量部と、

[C] ガラス繊維10～100重量部とからなるか、さらにこれに多価アルコールを併用する自動車冷却系部品用樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】〔A〕98%硫酸中での相対粘度2.2～3.0のポリアミド樹脂60～90重量%と、〔B〕カルボン酸またはカルボン酸誘導体で変性された変性ポリプロピレン10～40重量%とからなる樹脂成分100重量部と〔C〕ガラス繊維10～100重量部とからなり、前記〔B〕成分の変性ポリプロピレンが変性量0.05～5重量%であり、190℃でのメルトフローレートが20～60g/10分であることを特徴とする自動車冷却系部品用樹脂組成物。

【請求項2】一般式（I）または（II）で表される多価アルコールをポリアミド樹脂と変性ポリプロピレンからなる樹脂成分100重量部に対して0.1～2.5重量部併用する請求項1記載の自動車冷却系部品用樹脂組成物。



（但し、式中 n は1～6を表わす）

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は塩化カルシウム、不凍液、ロングライフクーラントに対する耐性に優れ、なおかつ流動性の高い自動車冷却系部品用樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術およびその課題】一般にポリアミド樹脂は、機械的強度、耐熱性に優れた性質を有しており、またガラス繊維によって補強することにより、更に高強度、高耐熱の材料となる。そのためガラス繊維強化ポリアミドは、幅広い工業的用途に使用され、特に自動車用途においては軽量化、コスト低減、遮音性、断熱性等の性能向上を目的として、金属部品の代替によりその用途が拡大している。しかしながらポリアミド樹脂は不凍液、ロングライフクーラントや凍結防止剤として使用される塩化カルシウムにより劣化を起し、機械的性質が低下することが知られている。

【0003】また、自動車部品特に冷却系の部品はその形状が複雑であり、このような複雑形状の成形品を得るために、流動性の高い樹脂成形材料が要求されている。一方、製品が要求する高強度のため、前述のようにガラス繊維等によって補強すれば、一般的に流動性が低下するという問題がある。流動性が低くなると表面にガラスが浮き、表面平滑性、外観が悪化し、形状によっては樹脂の流動不足で成形が不能となる場合もある。このため、射出成形機の射出率を高めたり、射出圧力を高める等、成形条件で対応しようとするとう型寿命を縮めたり、突き出しピンやコアの破損という不具合が発生することが多く、成形面での対応も限度がある状況である。

【0004】また、複雑形状の部品を成形する方法として、熔融中子成形法が用いられることがあるが、この場

合樹脂の流動性が低いと中子の変形し、求める形状が得られないという問題が発生する。そのため流動性に優れ、なおかつ塩化カルシウム、不凍液、ロングライフクーラントに対する耐性に優れた高強度樹脂成形材料が求められている。

【0005】ポリアミド樹脂の塩化カルシウム、不凍液、ロングライフクーラントに対する耐性を上げる方法として、塩化カルシウム、不凍液、ロングライフクーラントに対する耐性に優れたポリプロピレン樹脂を添加する方法が知られており、ポリアミド、ポリプロピレン、ガラス繊維からなる組成物を、自動車部品に使用することが提案されている。しかしながら、高い機械的強度と高流動性を併せ持つポリアミド、ポリプロピレン、ガラス繊維組成物は知られていない。

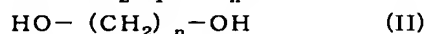
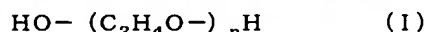
【0006】たとえば特公昭61-26939号公報にはポリアミド樹脂と酸変性ポリプロピレンおよび繊維状強化剤を含有する組成物からなるラジエータータンクが示されている。しかしながらポリアミド樹脂と酸変性ポリプロピレンを混合するとポリアミドと変性ポリプロピレンが反応し、高分子量のグラフト共重合体が生成するため熔融粘度が上昇する。特に前記公報では変性ポリプロピレンとして高分子量のものを使用しているため特に熔融粘度が高く、複雑な形状の成形品を得ることが難しく、熔融中子成形法の適用が困難、成形品表面の平滑性が得られない等の欠点がある。また、特公平1-198133号公報にはポリアミドと変性ポリオレフィンとポリオレフィンおよびガラス繊維からなる自動車成形品が開示されている。この場合、未変性のポリオレフィンを併用しているため、ポリアミドと変性ポリオレフィンとの反応による粘度上昇は抑えられるが、ポリアミドとポリオレフィンとの相溶性に劣り、機械的強度が低く、ばらつきも大きいという欠点がある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような背景を鑑みて鋭意検討した結果、特定の相対粘度のポリアミドと、特定の変性量およびMFRの変性ポリプロピレンおよびガラス繊維を配合することによって、機械的強度、耐熱性、耐塩化カルシウム性、耐不凍液性、耐ロングライフクーラント性に優れ、流動性が高く、複雑な形状の射出成形部品にも対応でき、また三次元中空の複雑形状を有する製品の成形法の一つである熔融中子成形法を使用した自動車冷却系部品に最適な成形材料が、得られることを見いだした。

【0008】すなわち本発明は、〔A〕98%硫酸中での相対粘度2.2～3.0のポリアミド樹脂60～90重量%と、〔B〕カルボン酸またはカルボン酸誘導体で変性された変性ポリプロピレン10～40重量%とからなる樹脂成分100重量部と〔C〕ガラス繊維10～100重量部とからなり、前記〔B〕成分の変性ポリプロピレンが変性量0.05～5重量%であり、190℃で

のメルトフローレートが20～60 g/10分であることを特徴とする自動車冷却系部品用樹脂組成物および一般式 (I) または (II) で表される多価アルコールをポリアミド樹脂と変性ポリプロピレンからなる樹脂成分100重量部に対して0.1～2.5重量部併用する、自動車冷却系部品用樹脂組成物に関する。



(但し、式中 n は1～6を表わす)

【0009】本発明で自動車冷却系部品とは、エンジン冷却系の部品、水循環系の各種パイプ類、ポンプ部品等であり、具体的にはウォーターインレットパイプ、ウォーターアウトレットパイプ、ウォーターポンプハウジング、ラジエータータンクおよび暖房用熱交換器周辺のヒーターコア等が挙げられる。

【0010】本発明に用いられるポリアミドは、 ϵ -カプロラクタム、 ϵ -ラウロラクタム、2-ピロリドン等のラクタム類から得られるポリアミド、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等のアミノカルボン酸から得られるポリアミド、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン等のジアミンと、アジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等のジカルボン酸との重縮合によって得られるポリアミド、およびこれらの共重合体、混合物等が挙げられる。具体的にはナイロン4、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン46、ナイロン66、ナイロン612、ナイロン6/66、ナイロン6/610、ナイロン6/12、ナイロン66/6T、ナイロン6T/6I (Tはテレフタル酸成分、Iはイソフタル酸成分である) 等が挙げられる。これらの中でも剛性、耐熱性に優れたナイロン6、ナイロン66、ナイロン66/6Tが好ましい。また、使用するポリアミドの98%硫酸中での相対粘度は2.2～3.0が好ましく、特に2.3～2.8が好ましい。相対粘度が2.2未満の場合は機械的強度に劣り、3.0を越えると流動性が低下する。

【0011】本発明に用いられる変性ポリプロピレンとしてはポリプロピレンに不飽和カルボン酸誘導体をグラフトさせたものが好適に使用される。原料のポリプロピレンとしてはプロピレン単独重合体、エチレンとのランダムまたはブロック共重合体、およびこれらの混合物等が使用できる。グラフト用の不飽和カルボン酸誘導体としてはアクリル酸、メタクリル酸等の不飽和モノカルボン酸およびそれらのナトリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、亜鉛塩等の金属塩、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物等が挙げられるが、無水マレイン酸、無水イタコン酸が好ましい。グラフト方法は特に制限されるものではなく、公知の方法を用いることができる。例えば、ポリプロピレンと不飽和カルボン酸誘導

体および、 t -ブチルペルオキシベンゾエート、シクロヘキサノンペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン、 t -ブチルペルオキシアセテート、メチルエチルケトンペルオキシド、ジクミルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t -ブチルペルオキシ)ヘキサン等の反応開始剤を溶解混合する方法が挙げられる。

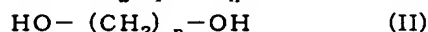
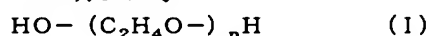
【0012】変性ポリプロピレンの変性量はポリプロピレンに対して、0.05～5wt%が好ましく、0.1～3.0wt%が特に好ましい。変性量が0.05%未満の場合は、変性の効果が少ないためポリアミドとポリプロピレンとの相溶性に劣り、機械的強度が低下し、変性量が5%を越えると、剛性が低下し、流動性が悪化する。変性ポリプロピレンの190℃でのMFRは20～60 g/10分が好ましく、25～45 g/10分が特に好ましい。MFRが20 g/10分未満の場合流動性に劣り、60 g/10分を越えると機械的強度、特に剛性が劣る。

【0013】本発明に用いるガラス繊維は、通常の樹脂強化用に使用しているものが使用できる。例えばガラスロービング、ガラスチョップストランド、ガラスミルドファイバー、ガラスパウダー等が挙げられる。またこれらガラス繊維の表面をアミノシラン等のシラン化合物で処理し、アクリル系、ウレタン系、エポキシ系等の収束剤で処理したものが好ましい。

【0014】本発明の自動車冷却系部品用樹脂組成物は、前記ポリアミド、変性ポリプロピレンおよびガラス繊維を熔融混練することによって得られる。ポリアミドと変性ポリプロピレンの比率はポリアミド量60～90重量%、変性ポリプロピレン量10～40重量%が好ましく、ポリアミドの比率が60重量%未満では機械的強度、耐熱性に劣り、90重量%を越えると塩化カルシウム、不凍液、ロングライフクーラントへの耐性改良効果が少ない。またガラス繊維の使用量はポリアミドと変性ポリプロピレンの合計100重量部に対して、10～100重量部が好ましく、ガラス繊維が10重量部未満では剛性が低く、100重量部を越えると流動性に劣る。混練の順序はポリアミド、変性ポリプロピレンおよびガラス繊維を同時に混練する方法、ポリアミドと変性ポリプロピレンを混合した後ガラス繊維を混練する方法、ガラス繊維とポリアミドまた変性ポリプロピレンを混練した後、もう1つの樹脂成分を混練する方法のいずれを用いてもよい。通常のフィードロの他にノズル部にフィードロを持つ押出機を用い、通常のフィードロからポリアミド、変性ポリプロピレンをフィードし、ノズル部のフィードロからガラス繊維をフィードする方法が、特に好ましく用いられる。

【0015】本発明には更に流動性を改良するために多価アルコールを使用することができる。本発明に用いる多価アルコールとは一般式 (I) または (II) で表され

る多価アルコールで、具体的にはポリエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオールおよびこれらの混合物が挙げられる。これらの中でも特に1, 5-ペンタンジオールが好ましい。



(但し、式中 n は1~6を表わす)

【0016】本発明に使用する多価アルコールの使用量はポリアミドと変性ポリプロピレンの合計量100重量部に対して、0.1~2.5重量部が好ましく、0.15~1.2重量部が特に好ましい。多価アルコールの使用量が0.1重量部未満では流動性改良に効果が少なく、2.5重量部を越えると成形品表面にブリードし、表面性が悪化する。多価アルコールの添加方法は、ポリアミド、変性ポリプロピレン、ガラス繊維を熔融混練する際に同時に混練する方法またはポリアミドと変性ポリプロピレンおよびガラス繊維を熔融ペレット化したものに混合する方法が用いられる。

【0017】本発明の外装部品用樹脂組成物には酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、顔料、帯電防止剤、難燃剤、可塑剤、造核剤、染料等の従来知られている添加剤、改質剤を添加することができる。

【0018】

【実施例】次に、本発明を実施例により更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0019】

【実施例1】相対粘度2.5のナイロン66（宇部興産（株）製UBEナイロン2015B）70重量%と無水

マレイン酸変性ポリプロピレン（変性量0.4%, MFR30g/分）30重量%をブレンダーを用いてペレット状態で混合した。シリンダー部にフィード口を持つ2軸押出機を用い、通常のフィード口から樹脂ペレット混合物を、シリンダー部のフィード口からガラス繊維（アクリル系収束剤使用）をフィードした。樹脂成分とガラス繊維の比率は樹脂成分100重量部に対し、ガラス繊維55重量部とした。得られた組成物の物性、流動性を表1に示す。

【0020】

【実施例2~4】実施例2では、実施例1の組成物ペレットに多価アルコールとして、1, 5-ペンタンジオールをブレンドし、物性、流動性を実施例1と同様に評価した。実施例3では変性ポリプロピレンを無水イタコン酸変性（変性量0.6wt%, MFR45g/10分）に換え、ポリアミド/変性ポリプロピレン/ガラス繊維の比率を換え、実施例4では、ポリアミド成分をナイロン66/6T共重合体（66/6T=50/50重量比）を用い、多価アルコールとして1, 6-ヘキサンジオールを用いた以外は、実施例2と同様に行った。

【0021】

【比較例1~3】比較例1では、変性ポリプロピレンを加えず、ポリアミドとガラス繊維のみを混練した。比較例2では変性ポリプロピレンとして高粘度のもの（変性量0.2%、MFR15g/10分）を用い、比較例3では未変性のもの（MFR20g/10分）を用いた以外は実施例1と同様に行った。

【0022】

【表1】

表1

項目	種類	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
ポリアミド	種類	—	PA66	←	←	PIES/ET 66/ET-50/50	PA66	←	←
	相対粘度	—	2.5	←	2.9	2.5	2.9	2.5	←
変性 ポリプロピレン	変性剤種類 (使用量)	(wt%)	無水トリノ酸 (0.4)	←	無水トリノ酸 (0.6)	無水トリノ酸 (0.4)	—	無水トリノ酸 (0.2)	—
	MFR	g/10分	30	←	45	30	—	15	20
ねじり/変性剤α/β		重量比	70/30	←	←	←	100/0	70/30	←
ガラス繊維量 (仕目 100μ)		重量%	55	←	18	55	43	55	←
多面アルコーン	種類	—	—	1.5-α/β/γ/δ	←	1.6-α/β/γ/δ	—	—	—
	添加量	wt%	—	0.15	←	0.10	—	—	—
引張強さ		ASTM D638	kgf/cm ²	1650	←	1650	1800	1650	測定不可 ^{※1}
伸び		ASTM D638	%	4	←	5	5	4	↑
曲げ強さ		ASTM D790	kgf/cm ²	2200	←	1400	2000	2200	↑
曲げ弾性率		ASTM D790	kgf/cm ²	86000	←	41000	85000	86000	↑
T/T _g 耐熱強さ (0.1付、1/2 ²)		ASTM D256	kgf/cm/cm	8	←	7	9	8	↑
L/T	射出圧力 688 kg/cm ² 注	mm	150	170	180	180	90	120	↑
	射出圧力 160 kg/cm ² 注	mm	190	220	230	220	130	160	↑

※1: 均一なベレットが得られなかった。

【0023】

【発明の効果】本発明によれば、ポリアミド、変性ポリプロピレン、ガラス繊維の組成物では困難とされていた機械的強度と流動性を併せ持ち、耐塩化カルシウム性、

耐不凍液性、耐ロングライフクーラント性に優れ、複雑な形状の部品の製造、特に熔融中子成形法に最適な自動車冷却系部品用樹脂組成物を容易に得ることができる。